BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND** 

Offenlegungsschrift <sup>(1)</sup> DE 41 28 649 A 1

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C 07 C 29/10

// C08G 63/49,18/36



**DEUTSCHES PATENTAMT**  Aktenzeichen:

P 41 28 649.9

Anmeldetag: 29. 8.91

Offenlegungstag: 4. 3.93

71) Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

② Erfinder:

Daute, Peter, Dr., 4300 Essen, DE; Klein, Johann, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Grützmacher, Roland, 5603 Wülfrath, DE; Höfer, Rainer, Dr., 4000 Düsseldorf, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Epoxidringöffnungsprodukten

Epoxidringöffnungsprodukte lassen sich herstellen, indem

a) Epoxidverbindungen mit Nucleophilen in Gegenwart von Lithiumsalzen umsetzt und

b) die entstehenden Hydroxyverbindungen gegebenenfalls mit Fettsäureglyceridestern einer Umesterung unterwirft.

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft Epoxidringöffnungsprodukte, erhältlich durch Umsetzung von Epoxidverbindungen mit Nucleophilen in Gegenwart von Lithiumsalzen und gegebenenfalls Umesterung der als Zwischenprodukte gebildeten Hydroxyverbindungen mit Fettsäureglyceridestern, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polymeren.

#### Stand der Technik

Zur Herstellung von Polyurethanschäumen werden Diisocyanate mit Stoffen umgesetzt, die mindestens zwei freie Hydroxylgruppen aufweisen. Hydroxyverbindungen, die sich für die Herstellung derartiger Kunststoffe besonders eignen, werden üblicherweise durch Ringöffnung von Epoxidverbindungen mit Nucleophilen, beispielsweise Alkoholen, in Gegenwart alkalischer oder saurer Katalysatoren hergestellt (Fette, Seifen, Anstrichmitt., 89, 147 (1987)).

In der US-amerikanischen Patentschrift US 40 57 589 ist beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung von Tetrolen beschrieben, bei dem man ungesättigte Diole mit Peressigsäure umsetzt und die gebildeten Epoxide anschließend bei Temperaturen von mindestens 120° C hydrolysiert.

Gegenstand der Europäischen Patentanmeldung EP 01 27 810 A1 ist die schwefelsäure-katalysierte Ringöffnung von Epoxiden ungesättigter Fettsäureester mit Alkoholen sowie deren nachfolgende Verseifung.

In der Deutschen Offenlegungsschrift DE 32 46 612 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung modifizierter Triglyceride vorgeschlagen, bei dem man epoxidierte Fette oder Öle in Gegenwart von Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Sulfonsäuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen umsetzt.

In der Europäischen Patentschrift EP 02 57 332 B1 wird schließlich ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von 1,2 Diolen beschrieben, bei dem man Epoxide in Gegenwart von sauren Katalysatoren einer Druckspaltung mit Wasser unterwirft.

Die Verfahren des Stands der Technik weisen übereinstimmend den Nachteil auf, daß die sauren oder alkalischen Katalysatoren nach der Reaktion neutralisiert werden müssen. Die dabei anfallenden Salze müssen mit hohem technischen Aufwand abgetrennt werden, da sie andernfalls zu Austrübungen in den Produkten oder einer unerwünscht heftigen Reaktion zwischen Polyol und Diisocyanat führen können.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein Verfahren zur Herstellung von Epoxidringöffnungsprodukten zu entwickeln, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Epoxidringöffnungsprodukten, das sich dadurch auszeichnet, daß man

a) Epoxidverbindungen mit Nucleophilen in Gegenwart von Lithiumsalzen umsetzt und

b) die entstehenden Hydroxyverbindungen gegebenenfalls mit Fettsäureglyceridestern einer Umesterung unterwirft.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Ringöffnung von Epoxiden bereits in Gegenwart kleinster Mengen Lithiumhydroxid und/oder Lithiumfettsäuresalzen rasch und praktisch quantitativ abläuft. Die in den Epoxidringöffnungsprodukten noch enthaltenen Lithiummengen sind ferner ausreichend, um gegebenenfalls eine Umesterung mit Fettsäureglyceridestern zu katalysieren. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß auf eine Neutralisation und/oder Abtrennung der Lithiumsalze verzichtet werden kann, da die geringen Einsatzmengen weder die Eigenschaften der Produkte, noch deren Verhalten in der Weiterverarbeitung negativ beeinflussen.

Epoxidverbindungen stellen bekannte Stoffe dar und können nach an sich bekannten Verfahren durch Epoxidation ungesättigter Einsatzstoffe erhalten werden. Beispiele hierzu sind die Umsetzung von Olefinen mit Peressigsäure in Anwesenheit saurer Katalysatoren (DE 8 57 364) oder mit in-situ aus Ameisensäure und Wasserstoffperoxid gebildeter Perameisensäure (US 24 85 160). Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist Voraussetzung, daß in den Epoxidverbindungen ein substantieller Anteil, beispielsweise 2 bis 40, vorzugsweise 4 bis 8,5 Gew.-% Epoxidsauerstoff vorhanden ist. Dies schließt mit ein, daß im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht nur vollständig, sondern auch partiell epoxidierte Stoffe eingesetzt werden können.

Unter Epoxidverbindungen sind zu verstehen

- a1) Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid,
- a2) Epoxide von Olefinen der Formel (1),

$$R^{I}-CH=CH-R^{2} \qquad (1)$$

10

40

60

in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind die Epoxide von Octen-1, Decen-1, Dodecen-1, Tetradecen-1, Octadecen-1 oder Octadecen-9. Bevorzugt sind Epoxide von Olefinen der Formel (I), in der die Summe von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für Zahlen von 8 bis 16 steht. a3) Epoxide von Estern der Formel (II),

$$R^3CO-OR^4$$
 (II)

in der R<sup>3</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen und R<sup>4</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind die Epoxide von Palmitoleylsäuremethylester, Ölsäuremethylester, Elaidinsäuremethylester, Petroselinsäuremethylester, Linolsäuremethylester oder Erucasäuremethylester. Bevorzugt sind Epoxide von Estern der Formel (II), in der R<sup>3</sup>CO für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 18 bis 22 Kohlenstoffatomen und 1 oder 2 Doppelbindungen und R<sup>4</sup> für eine Methylgruppe steht.

a4) Epoxide von Estern der Formel (III),

10

30

40

55

$$R^5CO - OR^6$$
 (III)

in der R<sup>5</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen und R<sup>6</sup> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Epoxide von Essigsäureoleylester, Ölsäureoleylester oder Erucasäureoleylester. Bevorzugt sind Epoxide von Estern der Formel (III), in der R<sup>5</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 18 bis 22 Kohlenstoffatomen und 1 oder 2 Doppelbindungen und R<sup>6</sup> für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und 1 oder 2 Doppelbindungen steht.

a5) Epoxide von Fettsäureglyceridestern der Formel (IV),

$$CH_{2}O-CO-R^{7}$$
 $CH-O-CO-R^{8}$  (IV)

 $CH_{2}O-CO-R^{9}$ 

in der R<sup>7</sup>CO für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Acylrest mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen und R<sup>8</sup>CO und R<sup>9</sup>CO unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen und deren Gemische steht. Typische Beispiele sind Epoxide von Erdnußöl, Korianderöl, Baumwollsaatöl, Olivenöl, Leinöl, Rindertalg, Fischöl oder insbesondere Sojaöl. Bevorzugt ist der Einsatz von Epoxiden von Glycerinfettsäureestern der Formel (IV), in der R<sup>7</sup>CO, R<sup>8</sup>CO und R<sup>9</sup>CO unabhängig voneinander für aliphatische Acylreste mit 18 bis 22 Kohlenstoffatomen und überwiegend 1 oder 2 Doppelbindungen stehen.

Als Nucleophile, die für die Ringöffnung der Epoxidverbindungen benötigt werden, kommen die folgenden Verbindungen in Betracht:

b1) Wasser

b2) Alkohole der Formel (V),

in der R<sup>10</sup> für lineare oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Methanol, Ethanol, Propanol-1, Propanol-2, n-Butanol, Pentanol, Hexanol, Octanol, Decanol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Behenylalkohol oder Erucylalkohol. Bevorzugt ist der Einsatz von Methanol und Ethanol.

b3) Mehrwertige Alkohole, ausgewählt aus der Gruppe, die von Ethylenglycol, Diethylenglycol, Polyethylenglycole im Molgewichtsbereich 300 bis 1500, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Glycerin, Oligoglycerine mit Kondensationsgraden von durchschnittlich 2 bis 10, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbitol und Sorbitan gebildet wird.

b4) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (VI),

$$R^{12}$$
|
 $R^{11}O - (CH_2CHO)_0H$  (VI)

in der R<sup>11</sup> für lineare oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R<sup>12</sup> für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und n für Zahlen von 1 bis 30 steht. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 30 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid, an jeweils 1 Mol Hexanol, Octanol, Decanol, Lauryalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Behenylalkohol oder Erucylalkohol. Bevorzugt ist der Einsatz von Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (VI), in der R<sup>11</sup> für Alkylreste mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, R<sup>12</sup> für

Wasserstoff und n für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Die Epoxidverbindungen und die Nucleophile können in molaren Verhältnissen von 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:3 bis 3:1 eingesetzt werden.

Als Lithiumsalze kommen neben Lithiumhydroxid auch Lithiumseifen, also Salze des Lithiums mit gegebenenfalls hydroxyfunktionalisierten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen in Betracht. Typische Beispiele sind die Lithiumsalze der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, 12-Hydroxystearinsäure, Ricinolsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure. Die Lithiumsalze können in Form wäßriger oder alkoholischer Lösung zum Einsatz gelangen. Wegen ihrer leichten Dosierbarkeit werden vorzugsweise die ohnehin flüssigen Lithiumsalze ungesättigter Fettsäuren eingesetzt. Die Lithiumseifen können der Reaktionsmischung direkt zugesetzt werden; sie können sich jedoch auch in situ bilden, beispielsweise aus Lithiumhydroxid und einem Fettsäureester.

Die Einsatzmenge der Lithiumsalze kann 0,001 bis 0,1, vorzugsweise 0,002 bis 0,05 und insbesondere 0,005 bis 0,01 Gew.-% — bezogen auf die Einsatzstoffe — betragen. Da Lithiumionen mit den in Gläsern enthaltenen Alkaliionen austauschen können, was zu einer Verringerung der Konzentration an Lithiumionen führen kann, empfiehlt es sich, das Verfahren in Geräten aus Stahl oder ähnlich inerten Materialien durchzuführen.

Die Ringöffnung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wobei es sich als vorteilhaft erwiesen hat, die Reaktion bei der Siedetemperatur des eingesetzten Nucleophils bzw. im Temperaturbereich von 100 bis 250° C durchzuführen. Dabei ist es nicht zwingend erforderlich, daß die Ringöffnung vollständig abläuft. Es ist vielmehr ebenso möglich, Epoxidringöffnungsprodukte herzustellen, die noch über einen definierten Restgehalt an Epoxidsauerstoff, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, verfügen.

Als Fettsäureglyceridester, mit denen die Ringöffnungsprodukte gegebenenfalls umgeestert werden können, kommen Triglyceride der Formel (VII) in Betracht,

$$CH_{2}O-CO-R^{13}$$
 $CH-O-CO-R^{14}$  (VII)

 $CH_{2}O-CO-R^{15}$ 

25

30

55

in der R<sup>13</sup>CO für einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls hydroxy- und/oder alkoxysubstituierten aliphatischen Acylrest mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen und R<sup>14</sup>CO und R<sup>15</sup>CO unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Acylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind natürliche Fettsäureglyceridester pflanzlicher oder tierischer Herkunft auf Basis von Rüböl, Ricinusöl, Palmöl, Sojaöl oder Kokosöl sowie chemisch modifizierte Triglyceride vom Typ der Sojapolyole, die man durch Epoxidation von Sojaöl und nachfolgende Öffnung der Oxiranringe mit geeigneten Nucleophilen, beispielsweise Alkoholen, erhält.

Das molare Verhältnis zwischen Epoxiden und Fettsäureglyceridestern kann ebenfalls 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 3:1 bis 1:3 betragen. Die Umesterung kann in an sich bekannter Weise im Temperaturbereich von 100 bis 250° C durchgeführt werden. Wie schon zuvor ausgeführt, ist die im Ringöffnungsprodukt verbliebene Lithiumkonzentration ausreichend, auch die Umesterung zu katalysieren. Der Zusatz weiteren Katalysators ist somit nicht erforderlich. Die Umesterung kann dabei vollständig oder partiell, beispielsweise zu 10 bis 90, insbesondere 20 bis 70 Gew.-% — bezogen auf den Fettsäureglyceridester — erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können Ringöffnung und Umesterung nicht nacheinander, sondern in einem Schritt durchgeführt werden. Sofern noch im Produkt enthaltenes nichtumgesetztes Nucleophil die anwendungstechnischen Eigenschaften der Epoxidringöffnungsprodukte nachteilig beeinflußt oder in der Weiterverarbeitung der Stoffe störend wirkt, können diese beispielsweise destillativ abgetrennt werden. Dabei ist es unkritisch, ob sich die Destillation an die Ringöffnung oder die Umesterung anschließt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Epoxidringöffnungsprodukte, dadurch erhältlich, daß man

- a) Epoxidverbindungen mit Nucleophilen in Gegenwart von Lithiumsalzen umsetzt und
- b) die entstehenden Hydroxyverbindungen gegebenenfalls mit Fettsäureglyceridestern einer Umesterung unterwirft.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Epoxidringöffnungsprodukte eignen sich als Rohstoffe zur Herstellung von Polymeren. Sie können beispielsweise in Alkydharze sowohl über die Hydroxylfunktionen als auch über noch im Molekül befindliche Epoxidgruppen einkondensiert werden und stellen mehrfunktionelle Polykondensationsbausteine dar, wie sie insbesondere für die Entwicklung von Polyurethanschäumen von Wichtigkeit sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Epoxidringöffnungsprodukte zur Herstellung von Polymeren, in denen sie zu 1 bis 90, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-% —
bezogen auf die Polymeren — enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

### Beispiele

#### Beispiel 1

5

15

20

30

45

55

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer wurde ein Gemisch aus 260 g Sojaölepoxid, Epoxidsauerstoffgehalt 6,68 Gew.-%, entsprechend 1,08 Mol Epoxid, 741 g (0,83 Mol) Rüböl neuer Züchtung, Ölsäuregehalt > 80 Gew.-% und 299 g (3,25 Mol) Glycerin

vorgelegt und unter Rühren mit 0,13 g (0,0054 Mol) Lithiumhydroxid, entsprechend 0,01 Gew.-% — bezogen auf die Einsatzstoffe — versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 220° C erhitzt. Der Verlauf der Ringöffnungsreaktion wurde über die Änderung der Konzentration an Epoxidsauerstoffin der Reaktionsmischung verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

### Beispiel 2:

Analog Beispiel 1 wurden 260 g Sojaölepoxid, 741 g Rüböl und 299 g Glycerin bei 240° C in Gegenwart von 0,03 g Lithiumhydroxid, entsprechend 0,002 Gew.-% — bezogen auf die Einsatzstoffe — umgesetzt. Der Verlauf der Ringöffnungsreaktion wurde über die Änderung der Konzentration an Epoxidsauerstoff in der Reaktionsmischung verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

## Beispiel 3:

Analog Beispiel 1 wurden 390 g Sojaölepoxid, entsprechend 1,6 Mol Epoxid, 611 g (0,7 Mol) Rüböl neuer Züchtung und 299 g Glycerin bei 220 bis 240° C in Gegenwart von 0,13 g Lithiumhydroxid, entsprechend 0,01 Gew.-% — bezogen auf die Einsatzstoffe — umgesetzt. Der Verlauf der Ringöffnungsreaktion wurde über die Änderung der Konzentration an Epoxidsauerstoff in der Reaktionsmischung verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

#### Beispiel 4:

Analog Beispiel 1 wurden 260 g Epoxystearinsäuremethylester, 910 g (1 Mol) Rüböl neuer Züchtung und 130 g (1,4 Mol) Glycerin bei 220 bis 240° C in Gegenwart von 0,13 g Lithiumhydroxid, entsprechend 0,01 Gew.-% — bezogen auf die Einsatzstoffe — umgesetzt. Der Verlauf der Ringöffnungsreaktion wurde über die Änderung der Konzentration an Epoxidsauerstoff in der Reaktionsmischung verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

### Beispiel 5:

Analog Beispiel 1 wurden 520 g Epoxystearinsäuremethylester, 520 g (0,6 Mol) Rüböl neuer Züchtung und 260 g (2,8 Mol) Glycerin bei 220 bis 240° C in Gegenwart von 0,13 g Lithiumhydroxid, entsprechend 0,01 Gew.-% – bezogen auf die Einsatzstoffe – umgesetzt. Der Verlauf der Ringöffnungsreaktion wurde über die Änderung der Konzentration an Epoxidsauerstoff in der Reaktionsmischung verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

#### Vergleichsbeispiel 1:

Analog Beispiel 1 wurden 260 g Sojaölepoxid, 741 g Rüböl und 299 g Glycerin bei 240° C in Gegenwart von 0,26 g Kaliumhydroxid, entsprechend 0,02 Gew.-% — bezogen auf die Einsatzstoffe — umgesetzt. Der Verlauf der Ringöffnungsreaktion wurde über die Änderung der Konzentration an Epoxidsauerstoff in der Reaktionsmischung verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

## Tabelle 1

Epoxidsauerstoffgehalte

Beispiel	Epoxidsauerstoffgehalt (Gew%) nach h								
	0	1	2	3	4	5	7	10	
<del></del>			-						60
1	1,3	1,3	0,8	0,4		0,2			
2	1,3	1,2		0,6		0,3	0,2		
3	2,0	1,5		0,8		0,3	0,1		
4	0,9	0,9				0,5	0,3	0,1	
5	1,9		1,1		0,6		0,5	0,2	65
V1	1,3	1,2		0,6		0,6			

5

## Beispiel 6:

In einem 4-l-Stahlautoklaven wurden 2400 g (26 Mol) Glycerin vorgelegt, mit 0,45 g Lithiumhydroxid versetzt und auf 80° C erhitzt. Durch 5maliges Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wurden anhaftende Wasserspuren entfernt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 150° C erhitzt und 1500 g (26 Mol) Propylenoxid portionsweise zudosiert, so daß der Druck im Reaktor einen Wert von 5 bar nicht überstieg. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 3 h) wurde auf 80 bis 100° C abgekühlt und zur Entfernung von Spuren nichtumgesetzten Propylenoxids ca. 15 min evakuiert. Es wurden ca. 2900 g Glycerinpropoxylat in Form einer klaren, farblosen Flüssigkeit erhalten, die eine Hydroxylzahl von 1200 aufwies.

498 g (3,3 Mol) des lithiumhydroxid-haltigen Glycerinpropoxylates und 1495 g (1,7 Mol) Rüböl neuer Züchtung wurden unter Rühren bei 240° C über einen Zeitraum von 6 h einer Umesterung unterworfen. Es wurden ca. 1950 g einer klaren, leicht gelb gefärbten Flüssigkeit erhalten, die die folgenden Kennzahlen aufwies:

Hydroxylzahl:	280		
Verseifungszahl:	142		
Säurezahl:	0,8		
Li-Gehalt:	7,5 ppm		

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung von Epoxidringöffnungsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) Epoxidverbindungen mit Nucleophilen in Gegenwart von Lithiumsalzen umsetzt und
  - b) die entstehenden Hydroxyverbindungen gegebenenfalls mit Fettsäureglyceridestern einer Umesterung unterwirft.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Epoxidverbindung Ethylenoxid, Propylenoxid und/ oder Butylenoxid einsetzt.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Epoxidverbindungen Epoxide von Olefinen der Formel (1) einsetzt,

$$R^1 - CH = CH - R^2 \qquad (I)$$

in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Epoxidverbindungen Epoxide von Estern der Formel (II) einsetzt,

$$R^3CO-OR^4$$
 (II)

in der R<sup>3</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen und R<sup>4</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Epoxidverbindungen Epoxide von Estern der Formel (III) einsetzt,

in der R<sup>5</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen und R<sup>6</sup> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen steht.

6. Verfahren nach Anspruch 1. dadurch gekennzeichnet, daß man als Epoxidverbindungen Epoxide von Fettsäureglycerinestern der Formel (IV) einsetzt,

$$CH_{2}O-CO-R^{3}$$
 $CH-O-CO-R^{8}$  (IV)

 $CH_{2}O-CO-R^{9}$ 

in der R<sup>7</sup>CO für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Acylrest mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen und R<sup>8</sup>CO und R<sup>9</sup>CO unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Acylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen steht

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Nucleophil Wasser einsetzt.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Nucleophile Alkohole der Formel (V) einsetzt,

R10OH (V)

in der R<sup>10</sup> für lineare oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen steht.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Nucleophile mehrwertige Alkohole einsetzt, ausgewählt aus der Gruppe, die von Ethylenglycol, Diethylenglycol, Polyethylenglycole im Molgewichtsbereich 300 bis 1500, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Glycerin, Oligoglycerine mit Kondensationsgraden von durchschnittlich 2 bis 10, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbitol und Sorbitan gebildet wird.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Nucleophile Fettalkoholpolyglycolether der Formel (VI) einsetzt,

 $R^{12}$ |  $R^{11}O - (CH_2CHO)_nH$  (VI)

in der R<sup>11</sup> für lineare oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R<sup>12</sup> für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und n für Zahlen von 1 bis 30 steht.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Epoxidverbindungen und die Nucleophile im molaren Verhältnis von 1:10 bis 10:1 einsetzt.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lithiumsalz Lithiumhydroxid einsetzt.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lithiumsalze Lithiumseifen von gegebenenfalls hydroxysubstituierten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen einsetzt.

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lithiumsalze in Mengen von 0,001 bis 0,1 Gew.-% — bezogen auf die Einsatzstoffe — einsetzt.

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ringöffnung bei der Siedetemperatur des eingesetzten Nucleophils bzw. im Temperaturbereich von 100 bis 250° C durchführt.

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fettsäureglycerid ester Triglyceride der Formel (VII),

 $CH_{2}O-CO-R^{13}$   $CH-O-CO-R^{14}$  (VII)  $CH_{2}O-CO-R^{15}$ 

in die Umesterung einsetzt, in der R<sup>13</sup>CO für einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls hydroxyund/oder alkoxysubstituierten aliphatischen Acylrest mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen und R<sup>14</sup>CO und R<sup>15</sup>CO unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Acylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen steht.

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Epoxide und die Fettsäureglyceridester im molaren Verhältnis von 10:1 bis 1:10 einsetzt.

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umesterung im Temperaturbereich von 100 bis 250° C durchführt.

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ringöffnung und die Umesterung in einem Schritt durchführt.

20. Epoxidringöffnungsprodukte, dadurch erhältlich, daß man

a) Epoxidverbindungen mit Nucleophilen in Gegenwart von Lithiumsalzen umsetzt und

b) die entstehenden Hydroxyverbindungen gegebenenfalls mit Fettsäureglyceridestern einer Umesterung unterwirft.

21. Verwendung von Epoxidringöffnungsprodukten nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 19 zur Herstellung von Polymeren.

22. Verwendung von Epoxidringöffnungsprodukten nach Anspruch 20 zur Herstellung von Polymeren.

65

60

20

35

50

- Leerseite -